

少量の極域雪氷試料のイオンクロマト
グラフィーによる化学分析

五十嵐 誠*・金森 暢子*・渡辺 興 亜*

Analytical Method for Small Amount of Polar Snow and
Ice Samples by Ion Chromatography

Makoto IGARASHI*, Nobuko KANAMORI* and Okitsugu WATANABE*

Abstract: Ion chromatography is one of the major methods for analyzing many kinds of anions and cations in a liquid solutions in a short time. In this time, we measured anions and cations in snow and ice collected in polar regions. The generally concentration is under $100 \mu\text{g/l}$. The accumulation rate of snow in most of the regions is very low. Therefore the samples were very small. The transportation of samples is sometimes so difficult that it is useful to decrease the amounts to analyze.

We considered to analyze the very small samples containing very trace level concentration of ions in snow and ice in polar regions by ion chromatography. As a result, we could measure both anions and cations at about only 1.5 ml . It was also possible to measure 8 kinds of ions (CH_3COO^- , HCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3SO_3^- , F^- , PO_4^{3-} , NO_2^- and NH_4^+) together with major 7 kinds of ions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}).

要旨: イオンクロマトグラフィーは、無機イオンをはじめ有機酸イオンなど多種類の溶存成分を短時間で分析するための方法として用いられる。ここでは、南北両極域で得られる雪氷試料を分析の対象とした。極域雪氷試料の化学成分は、通常数百 $\mu\text{g/l}$ 以下の濃度である。極域は降水量が少なく、時間分解能の高い分析結果を得ようとすれば、試料は自ずと微量になる。また、採取した試料の輸送も困難を伴う場合が多い。したがって、分析に必要な試料量は少ないほうが有利である。

本報告では、上記の特色を有する極域雪氷試料のイオンクロマトグラフィーによる分析法を検討した。その結果、 1.5 ml というごく少量の試料で陰イオン、陽イオンとも測定ができるようになった。また測定イオン種は、同一試料について7種類の主成分イオン (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) の他に8種類の成分 (CH_3COO^- , HCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3SO_3^- , F^- , PO_4^{3-} , NO_2^- , NH_4^+) を同時に分析することが可能となった。

* 国立極地研究所. National Institute of Polar Research, 9-10, Kaga 1-chome, Itabashi-ku, Tokyo 173-8515.

1. はじめに

極域に広がる氷河・氷床中には、海洋、土壌、生物などの地球起源物質や人工的に生成された物質、または地球外を起源とする物質など、様々な起源から放出された物質が保存されている。このような物質の同定には化学分析が有効であり、比色分析法、炎色分析法、原子吸光分析法が用いられてきたが、1975年以来イオンクロマトグラフィーは装置、カラム、データ処理の面で急速に進歩を遂げ、試料中の数多くの溶存成分の同時分析法として広領域で用いられるようになった。

イオン濃度の低い南北両極域の雪氷試料中の主成分イオン分析について、LEGRAND *et al.* (1984)、藤井ら (1989)、BUCK *et al.* (1992) 等などが、雪氷試料に適したイオンクロマトグラフィーを報告している。その後イオンクロマトグラフィーの技術進歩と共に、分析対象としたイオン種は増加していった。例えば、SUZUKI *et al.* (1991) は、イオンクロマトグラフィーでグリーンランド氷床コア試料中の CH_3SO_3^- の分析を行い、硫黄循環を議論している。LEGRAND and SAIGNE (1988) は極域の降水に含まれる有機酸を測定し、その由来、挙動について報告している (LEGRAND and DE ANGELIS, 1995)。LEGRAND *et al.* (1995) は、氷床コア中に含まれる陰イオン、陽イオンのイオンバランスにおける役割についても考察している。さらに LEGRAND and DE ANGELIS (1996) は、有機酸が過去の森林火災や植物による放出に関する情報源として扱っている。またフッ素イオン (F^-) は、火山活動の指標として利用されている (HAMMER *et al.*, 1997)。

このようにイオンクロマトグラフィーで分析される成分の種類は徐々に増加し、様々な情報が極域雪氷試料から得られてきた。しかし南北両極域では、1年間にもたらされる積雪量が非常に少ない地域の占める割合が高く、積雪から採取できる各季節ごとの試料は極めて微量である。そこで、我々はイオンクロマトグラフによってより少量の試料からできるだけ多くの情報を得ることを検討した。

2. 実 験

2.1. 分析対象とした成分

現在、イオンクロマトグラフでは無機イオン (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) の他に、有機酸イオン (CH_3COO^- , HCOO^- , CH_3SO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) などの分析も可能である (LEGRAND and SAIGNE, 1988; LEGRAND *et al.*, 1993; LEGRAND, 1995; LEGRAND and DE ANGELIS, 1996)。我々は、これらの無機イオンと有機酸イオンに加えて亜硝酸 (NO_2^-)、アンモニア (NH_4^+)、フッ素 (F^-)、リン酸 (PO_4^{3-}) の計 15 種類の化学種について、その濃度が数 $\mu\text{g/l}$ ～数百 $\mu\text{g/l}$ の試料をイオンクロマトグラフ (DX500, Dionex) で分析する方法の検討を行っ

た.

2.2. 設置条件

温度管理: イオンクロマトグラフィーは、一般的に 20–25°C の範囲で行われる。ただし、測定時の温度が不安定だと溶出時間が変化してしまうので、周囲の温度を一定にしておく必要がある。再現性よく正確なイオン種の同定を行うため、温度を $23.5 \pm 1.0^\circ\text{C}$ とほぼ一定に保つことができるクラス 10000 のクリーンルーム内にイオンクロマトグラフを設置した。

クリーンルームの有効性: 空気中に存在する微粒子やガス状の物質が試料に与える影響を確かめるために、超純水を次の 3 種類の方法でバイアルに入れておき 17 時間放置したものを用意した。17 時間という時間は、後述するオートサンプラーを用いて一昼夜にわたり連続分析するために要する時間の最大値に相当する。超純水は、1) クリーンルームの外でバイアルの蓋をしなかったもの、2) クリーンルーム外でアルミ箔の蓋をして密閉したもの、3) クリーンルーム内で蓋をし密閉したもの、それぞれ 10 本ずつバイアルに入れた。これらの試料をイオンクロマトグラフィーで分析したところ、表 1 のような結果を得た。アンモニウムイオン (NH_4^+) は、クリーンルーム外に置いたとき増加量に大きなばらつきがあった。

クリーンルーム外においた超純水中の陰イオン (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) 濃度は、アルミ箔の蓋の有無に関わらず 17 時間後それぞれ増加していた。これらのイオンは、最初 4 種類とも検出されなかったもので、増加分は大気中に含まれていたエアロゾルやガス状の成分による汚染だと考えられる。一方、クリーンルーム内で密閉した容器の中に入れた超純水中の各イオン濃度は、ほとんど増加していなかった。アンモニウムイオン濃度も、クリーンルーム外に置いた試料を測定したときより小さな値を示した。以上の結果より低濃度の試料の分析を行うとき、測定時および試料処理時は大気中の物質による汚染を極力避ける必要があるため、クリーンルーム内にイオンクロマトグラフを設置した。

表 1 大気からの汚染量
Table 1. Contaminations from the atmosphere.

	No cap	Covered aluminum foil	Airtight in the clean room
	($\mu\text{M/l}$)		
Cl^-	0.104	0.048	0.000
NO_3^-	0.003	0.003	0.000
SO_4^{2-}	0.047	0.000	0.000
NH_4^+	—	—	0.050

2.3. 構成概要

極域雪氷試料のうち南極大陸内陸部などで掘削される氷床コア試料は、普通年間の涵養量が水当量にして数～数十 cm と非常に少ない。コアの直径も 10 cm 弱と非常に短いため、時間（深さ方向）に対する分解能を上げる必要があるとき、または研究項目が多岐にわたっているときは、一つの分析に要する使用量を極力少なくすることが望まれる。また、試料の注入量が多くなれば注入に要する時間も長くなるという弊害があわせて生じる。このため、従

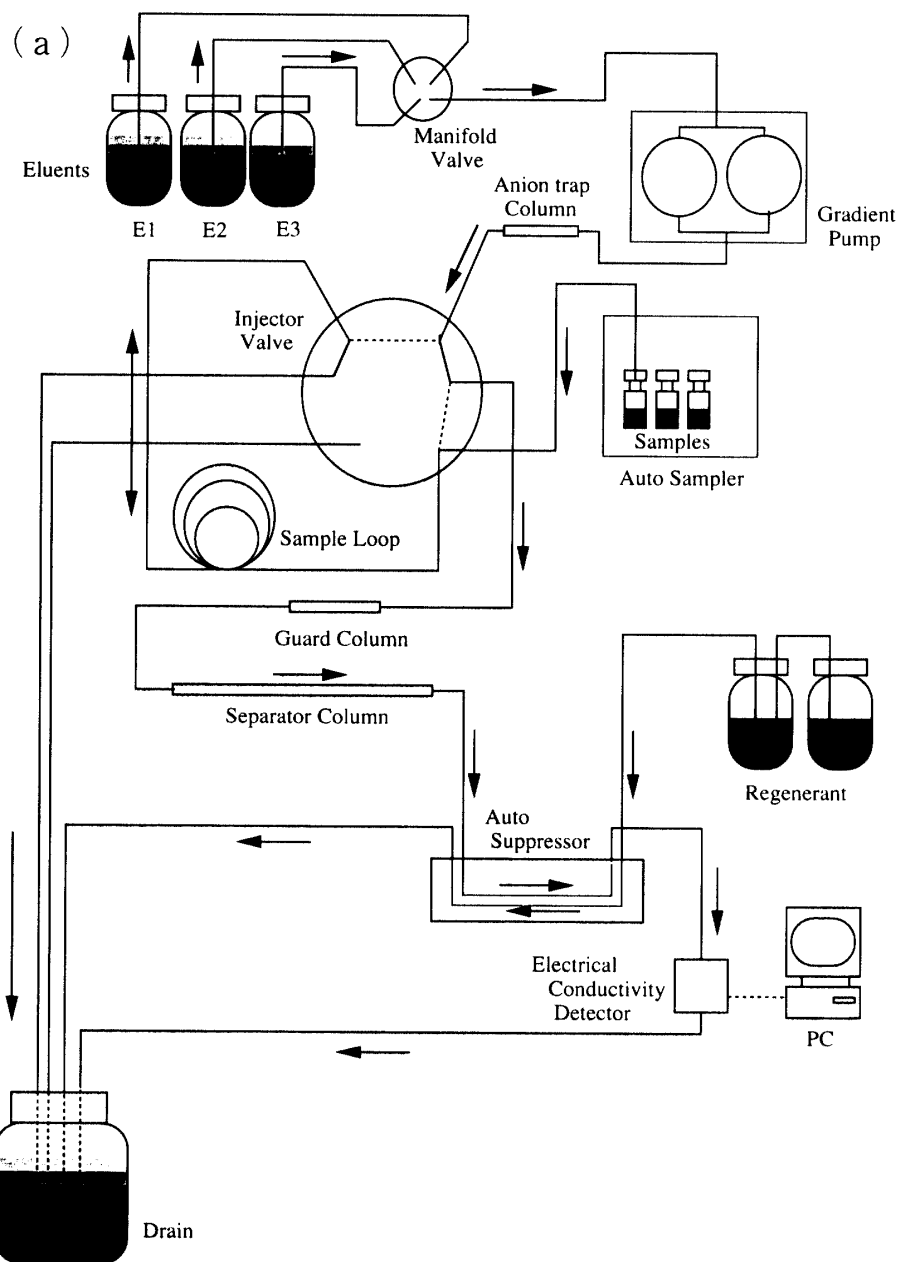


図1 イオンクロマトグラフの構成。(a) 陰イオン、(b) 陽イオン

Fig. 1. System for anion measurement (a) and for cation (b) of ion chromatograph.

来イオンクロマトグラフィーの分析感度を上げるために用いていた試料の濃縮を行わなかった。

今回我々が用いたイオンクロマトグラフ (DX500) の概略を陰イオン分析用のものは図 1a に、陽イオン分析用は図 1b に示す。また、陰イオンおよび陽イオン分析用のカラム、サプレッサー、溶離液の種類とその流速、送液ポンプの種類、サンプルループの容量などを表 2 に示した。両イオン共通の構成部分については 2.3.1 節で陰イオンの分析条件を述べるときに示し、陽イオンを分析する上で陰イオンと異なる点については 2.3.2 節で述べることにする。

2.3.1. 陰イオンの分析条件

陰イオンの分析項目は、主成分イオン (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) と 7 種類の化学成分 (F^- ,

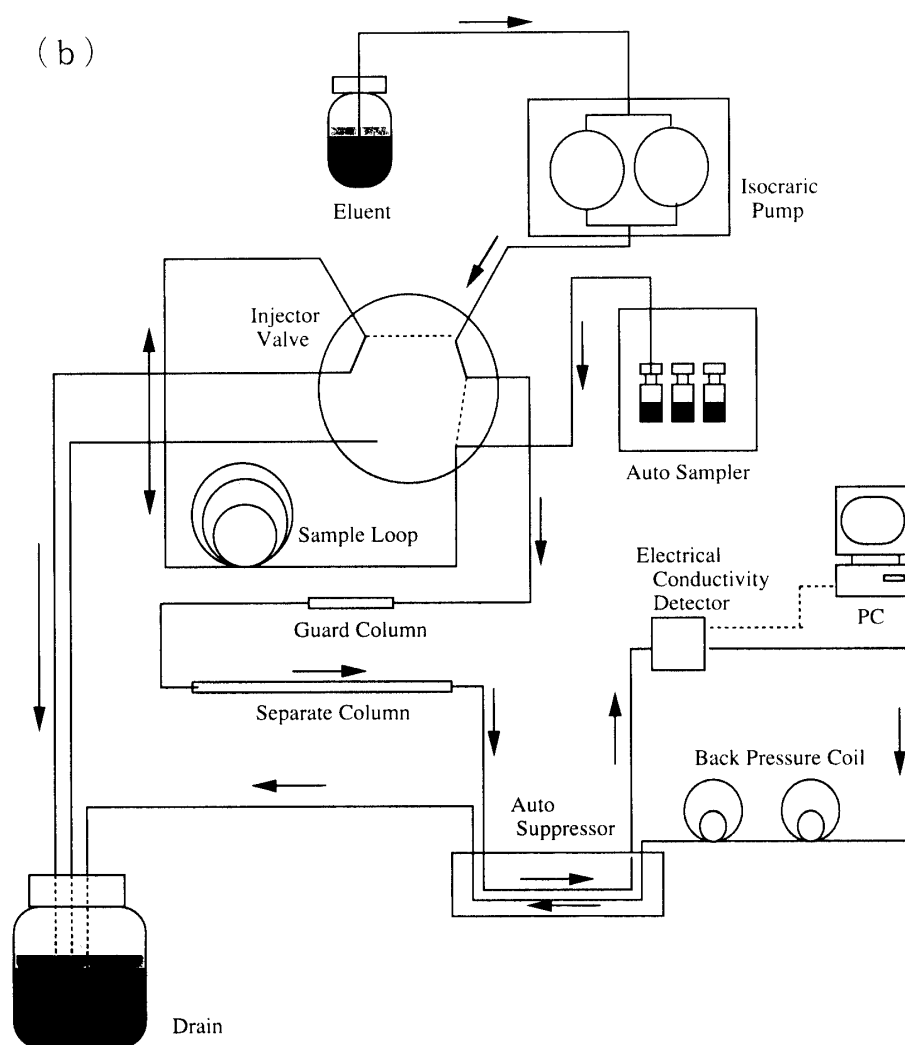


図 1b
Fig. 1b

表2 イオンクロマトグラフのシステム

Table 2. Measuring systems of cations and anions set up for ion chromatograph.

	Anion (F ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , HCOO ⁻ , CH ₃ SO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻)	Cation (Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺)
Pump system	Gradient pump (GP40)	Isocratic pump (IP20)
Conductivity detector	CD20	CD20
Eluent	E1: Ultra pure water E2: 5mM NaOH E3: 100mM NaOH	7mM CH ₃ SO ₃ H
Flow-rate	2.0ml / min	1.0ml / min
Separator column	AS11	CS14
Guard column	AG11	CG14
Anion trap column	ATC-1	
Suppressor	ASRS-1 (Auto Suppression External Mode)	CSRS-1 (Auto Suppression Recycle Mode)
Sampler	Autosampler AS3500	Autosampler AS3500
Sample loop volume	1.0ml	0.5ml
Time required for one run	14 min	12 min

NO₂⁻, PO₄³⁻, CH₃COO⁻, HCOO⁻, CH₃SO₃⁻, C₂O₄²⁻) を合わせて 10 種類である。溶離液の濃度が常に一定であるイソクラティック法で分析したとき、これら 10 種類すべてのイオンピークを検出するのに、始めのものと終わりのものとはかなり大きな時間差がある。そのため 1 試料を分析するのに必要な時間が大幅に長くなる。またイオンクロマトグラフィーでは、ピークが遅い時間に現れるものほどピークの形が末広がりとなり感度が落ち、分析精度も悪化する。そこで、溶離液濃度を 1 試料の分析内に変更できるグラジエント法を用い、各イオンの溶出時間を制御して分析時間の短縮と分析精度の向上を図った。

送液システム: グラジエントポンプ (GP40, Dionex) を用いて、濃度の異なった溶離液を混ぜ合わせながら送液した。溶離液濃度は、マニホールドバルブ (Manifold valve) によって 0.1% 単位で変更を行う。流速は 2.0 ml/min に設定した。

検出器とデータ解析: 検出器には前述した電気伝導度計 (CD20, Dionex) を使用した。この電気伝導度計は、0.001 μ S/cm の単位まで変化を読みとることができ、広範囲の濃度にわたって測定が可能である。電気伝導度検出器で得られた測定値はコンピュータ (486DX4, IBM) 内に取り込まれ、インテグレータ機能を持ちあわせたデータ処理専用のソフトウェア (Peaknet chromatograph workstation, 日本ダイオネックス) を用いて濃度に換算した。

カラム: 分離カラム AS11 とガードカラム AG11 を用い、また溶離液中の炭酸イオンを排除するために、アニオントラップカラム (ATC-1) をガードカラムの前に取り付けた。

溶離液: 陰イオン溶離液は、メルク社の Supra pure NaOH を超純水で 50% に希釈し 2 週間

放置した後、さらにそれを表2に示した濃度に希釈したものである。希釈に用いた超純水は、純水製造システム (Milli-RX45, 日本ミリポア) によって作成した純水を、超純水製造装置 (Milli-Q SP TOC, 日本ミリポア) によって比抵抗値 $18.3 \text{ M}\Omega$ 以上、全有機炭素濃度 $10 \mu\text{g/l}$ 以下にして、最後に口径 $0.22 \mu\text{m}$ のフィルターを通したものを使用した。

溶離液として用いた NaOH 水溶液は、空気中の二酸化炭素と中和反応を起こし溶液中に吸収する。この取り込まれた二酸化炭素は溶離液中で炭酸イオン (CO_3^{2-}) として存在し、測定結果のクロマトグラム中に現れ他のイオンピーク検出の妨害となる。この炭酸イオンによる影響を軽減するため、測定開始2時間ほど前から測定中も含めて不活性ガスであるヘリウムガスで溶離液を脱気した。このヘリウムガスによる脱気は、二酸化炭素の吸着を防ぐと共に他の気体も溶離液中から排除する効果もあり、イオンクロマトグラフの配管やカラム中で気泡が発生するのを防ぐ役割も果たしている。

今回分析の対象とした陰イオン10種を含む標準試料について、溶離液濃度を变化させ他のイオンピークと重ならずそしてピークの裾も広がらないような条件を考察した (表3)。このとき得られたクロマトグラムを図2aに示す。このクロマトグラムは、10種類の陰イオンピークのすべてが重ならず、そしてピークの広がりも抑えられている。また NO_3^- と SO_4^{2-} ピークの間に現れる CO_3^{2-} ピークも他のイオンピークの検出の障害とならない程度に抑えることができた。また、陰イオン10種類分析するのに要した時間は約14分であった。

サプレッサー: オートサプレッサーASRS-1を使用した。表3に示した溶離液濃度は、グラジェント法を用いているので1試料分析している間に次第に上昇する。溶離液濃度が低い値で一定の時に用いるリサイクルモードでは、6分以降から再生液量が不足しベースライン電気伝導度を測定に適した値まで下げることができない。それを補うためにエクスターナルモードを用い、再生液として超純水を別に用意した。なお、サプレッサーではベースライン電気伝導度を下げるために電気分解を行っている。このときサプレッサー内では水素の気泡が発生し、廃液と共に排出される。この水素と廃液の分離をスムーズに行うため、廃液

表3 陰イオン分析用溶離液濃度の時間変化
Table 3. Working gradient conditions used for anion determination.

Time (min)	E1	E2	E3	Concentration of eluent (mM NaOH)
		(%)		
0.1	90	10	0	0.50
1.5	90	10	0	0.50
4.0	0	100	0	5.00
6.0	0	100	0	5.00
13.0	0	65	35	38.25
14.9	0	65	35	38.25
15.0	90	10	0	0.50

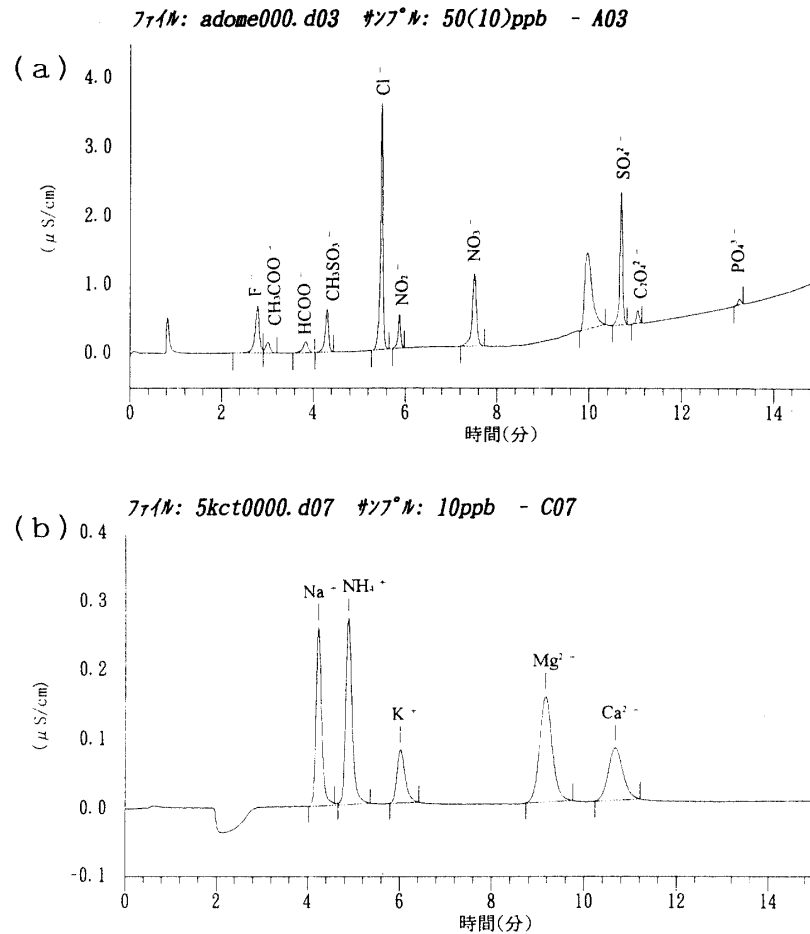


図2 標準試料のクロマトグラム。(a) 陰イオン, (b) 陽イオン
陰イオンは表4のStandard-3, 陽イオンはStandard-1を分析
Fig. 2. Chromatogram of anion (a) and cation (b).

チューブの最後に気液分離チューブを取り付けた。

オートサンプラー: 試料の注入は, 分析に要する労力の省力化をはかるためオートサンプラー (AS3500, Dionex) を用いた。このオートサンプラーは連続して120試料自動的に注入することが可能である。陰イオンと陽イオンで完全に回路を独立させるため, 2台のオートサンプラーを用意した。

2.3.2. 陽イオンの分析条件

送液ポンプ: 陽イオン分析ではイソクラティック法を用いた。溶離液の送液には, 脈動の発生を最小限に抑えることができる送液ポンプ (IP20, Dionex) を使用した。

検出器とデータ解析: 検出器には陰イオンと同じ電気伝導度計 (CD20, Dionex) を使用した。この電気伝導度計は, 廃圧が40-50 psi 程度ないと正常に働かない。陽イオン分析では, サプレッサーでベースライン電気伝導度を下げるためにリサイクルモードを使用したので, 検出器からオートサプレッサーまで送液チューブで直結するだけでは廃圧が不足している。

そのため、バックプレッシャーコイルを取り付けて適正な廃圧が得られるようにした。

カラム・サプレッサー：分離カラムは CS14、ガードカラムは CG14 を使用した。サプレッサーは、CSRS-1 を用いた。

溶離液濃度：数 $\mu\text{g/l}$ の濃度の Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ を有する標準試料を分析するために、溶離液 ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) 濃度を 5–15 mM の間で変化させ最適な濃度を求めた。その結果、溶離液濃度が 7–15 mM のときのクロマトグラムは各イオンのピークが重なり分離が悪く、5–7 mM ではピーク幅が広がり、ピークの立ち上がりと終わりが不明確になった。溶離液の濃度を 7 mM にしたときのクロマトグラムを図 2b に示す。このクロマトグラムの各イオンのピークは、分離が明瞭でありピーク幅も広がっていない。したがって、ここでは溶離液の最適な濃度を 7 mM/ $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ と判断した。溶離液濃度を低く設定できたことによって、ベースライン電気伝導度も $0.1 \mu\text{S/cm}$ 程度と低くなった。なお、この溶離液濃度で陽イオン 5 種を分析したとき、測定に要した時間は約 12 分であった。

陽イオンの溶離液も陰イオンの溶離液と同じように脱気するため、測定開始前の約 2 時間溶離液中にヘリウムガスを通した。測定中も溶離液ボトル内をヘリウムガスで満たし、空気中からの汚染を抑制した。

3. 測定精度

3.1. 標準試料の作成

3.1.1. 成分と濃度

分析の対象とした陰イオン 10 種類 (Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 F^- 、 NO_2^- 、 PO_4^{3-} 、 CH_3COO^- 、 HCOO^- 、 CH_3SO_3^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) と陽イオン 5 種類 (Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+) が、すべて含まれる標準試料を作成した。

イオンクロマトグラフィーでは、試料中に含まれている陰イオン、陽イオンの濃度は、クロマトグラムに表れた濃度が既知の溶液（標準試料）のピーク面積値をもとに、各試料を分析して得たピーク面積値を濃度に換算して求める。具体的に言えば、各イオン濃度は標準試料濃度から作成した検量線に基づき内挿して求めるため、実試料の分析値が標準試料の濃度範囲の中に収まっている必要がある。またある種のイオンでは、標準試料の濃度範囲を大きく設定すると検量線を直線で結べなくなるため、なるべく標準試料の濃度範囲を小さく設定する必要も生じる。表 4 は、南極内陸氷床で掘削された氷床コアを分析するために用いた標準試料のイオン種とその濃度である。この標準試料濃度は、南極ボストーク基地と北極のグリーンランド氷床頂上部から採取された氷床コア中に含まれるイオンの濃度範囲 (LEGRAND, 1995) を参考にして設定した。標準試料は濃度の異なったものを 5 種類を作り (表 4)、その測定結果をもとに検量線を作成した。陰イオンはイオン種に応じて濃度を設定し、分析試料中の濃度比に近づけた。検量線を作成するとき、ブランク濃度には超純水の分析値を用いた。

表 4 検量線作成用に用いた標準試料濃度

Table 4. Concentration of standard solutions for making of calibration curve.

Standard	1	2	3	4	5
	(μ g/l)				
Anion					
CH ₃ SO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	10	25	50	100	200
F ⁻ , CH ₃ COO ⁻ , HCOO ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻	1	5	10	25	50
Cation					
Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺	10	25	50	100	200

3.1.2. 作成法, 保存方法, 有効期限

次に表 4 に挙げた標準試料の作成法を述べる. 1) イオン濃度 1000 mg/l のイオンクロマトグラフ用標準溶液 (以下 A 液, 表 5) を 100 倍に希釈し 10 mg/l の保存溶液 (以下 B 液) を作成する. 2) B 液を分析する試料の濃度範囲に合わせて 1~数百 μg/l に希釈する. これをイオンクロマトグラフで分析する際に使用する標準試料とした. 3) 標準試料は, 分析開始前に毎回保存溶液 B を希釈し作成する.

作成方法 2) において, CH₃COO⁻, HCOO⁻, C₂O₄²⁻, CH₃SO₃⁻ は, 粉末状の CH₃COONa, HCOONa, Na₂C₂O₄, CH₃SO₃Na の特級試薬, また特級試薬が市販されていないものについて

表 5 標準試料の作成に用いた試薬

Table 5. Original reagents used to make working standard solutions.

	Element	Standard
Anion		
F ⁻	NaF	1000 mg/l (for ion chromatography)
CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COONa	Special grade
HCOO ⁻	HCOONa	Special grade
CH ₃ SO ₃ ⁻	CH ₃ SO ₃ Na	98% pure
Cl ⁻	NaCl	1000 mg/l (for ion chromatography)
NO ₂ ⁻	NaNO ₂	1000 mg/l (for ion chromatography)
NO ₃ ⁻	KNO ₃	1000 mg/l (for ion chromatography)
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000 mg/l (for ion chromatography)
C ₂ O ₄ ²⁻	Na ₂ C ₂ O ₄	Special grade
PO ₄ ³⁻	KH ₂ PO ₄	1000 mg/l (for ion chromatography)
Cation		
Na ⁺	NaCl	1000 mg/l (for ion chromatography)
NH ₄ ⁺	NH ₄ Cl	1000 mg/l (for ion chromatography)
K ⁺	KCl	1000 mg/l (for ion chromatography)
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000 mg/l (for ion chromatography)
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	1000 mg/l (for ion chromatography)

表 6 標準試料作成用試薬の有効期限

Table 6. Preservative term of original reagents for working standards.

Solution	A	B
Anion (except CH_3COO^- and HCOO^-)	Half year	2 weeks
CH_3COO^- and HCOO^-	1 week	(not saved)
Cation	Half year	2 weeks

は、それに代わる高純度で純度が示されている試薬を超純水で希釈して濃度が 1000 mg/l になるよう作成した (表 5)。

A 液, B 液, および標準試料の有効期限は, 表 6 に示した. A 液は高濃度で安定であるため, 開封してから半年間を同じものを使用した. B 液は分析ごとに開封するので, 大気中から汚染を受けたり, 逆に大気中へ揮発したりする場合も考えられる. したがって CH_3COO^- , HCOO^- を除き 2 週間ごとに新しいものに作り替えた. CH_3COO^- , HCOO^- については, 標準試料濃度が半日で大きく変化し安定でないという結果を得ていた. そのため標準試料より濃度が高い CH_3COO^- , HCOO^- の B 液でも濃度変化が生じやすいと考え, 分析開始時に毎回作り替えた. 他のイオンの標準試料についても, 半日間における濃度変化を検討したところ, CH_3COO^- , HCOO^- 以外のイオンでは, アンモニウムイオン (NH_4^+) のみ 12 時間後の値が 1.5 倍に増加しておりやや濃度が安定していなかった. そのほかのものについては 1 割以内の誤差の中に収まっていた. したがって, B 液から作成する標準試料は, 半日程度では濃度が大きく変化しないことが分かった. ただし, 標準試料は低濃度なので濃度の変動が生じやすいと考え, 測定誤差を最小限に抑えるため分析開始時に毎回作り替えた.

2 種類の濃度の溶液 A, B は, 使用するとき以外は冷蔵庫内 (4°C) に保管し濃度の変化を極力抑えるようにした.

標準試料や保存用の A 液, B 液は, 上記のように保存中の汚染や作成後の濃度変化防止に努めた. そのほかに, 標準試料や B 液を希釈するときに用いる超純水の純度の安定維持に十分注意した. ここで用いた超純水も, 2.3.1 節で陰イオン溶離液を作成したのと同じ製造法で汚染を取り除いたものを使用した.

3.2. サンプルバイアルに関する試料の汚染の検討

イオンクロマトグラフィーを行うとき, 大気中のエアロゾル, ガス成分による試料の汚染を低減するには, クリーンルーム内で分析を行うことが有効であることは 2.2 節で述べた. ただし, 我々がイオンクロマトグラフを設置したクリーンルームは, エアロゾルを除去することはできるが, ガス状の物質の濃度を低減する機能はない. しかし, クリーンルーム内に密閉して置いておいたバイアル中の超純水は, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ が検出されないかま

たは非常に低濃度であったことから、今回試料を入れるために用いたサンプルバイアルは、ガス状の成分からの汚染についても効果的に抑制できることが分かった (表 1)。

以上のように大気中からの汚染については、ほぼ影響のない環境で分析できることが明らかになったが、サンプルバイアルそのものについても汚染の有無を考慮する必要がある。

先に述べたとおり、オートサンプラーを陰イオン陽イオンそれぞれ別に 1 台ずつ用意した。このため試料を入れるサンプルバイアルの洗浄方法は、陰イオンと陽イオンそれぞれに適した方法を取ることができるようになった。ここではそれぞれの洗浄法の評価と、オートサンプラー保管時の試料汚染を検討した。

今回使用した蓋、容器ともポリプロピレン製で容量が 2 ml のバイアル (12×32 mm, Shell Vial, Laboratory Supply Distributors, Corp.) は、蓋を閉めると完全に密閉できバイアル内へ外気が進入することを避けられ、大気中からの汚染の吸着を抑えることができる。また、容器、蓋ともにポリプロピレン製なので、純水または酸による洗浄を比較的楽に行える。陰イオン測定用のものは、容器、蓋ともに超純水で 3 度洗浄しその後 10 分間超音波洗浄した。試料を注入する直前に容器のみ 2 度試料そのもので洗浄した。陽イオン分析に使用したバイアルは、容器のみ希塩酸 (1N-HCl) に 1 日以上浸し、容器そのものに付着している金属成分を溶解した。その後、超純水で 2 度超音波洗浄した。蓋は、陽イオン陰イオンとも同じ超音波洗浄しただけのものをを用いた。

上記の洗浄法で十分汚染が取り除けるか確認するために、一般的にオートサンプラーを用いて一昼夜連続運転を行うのに必要な時間である約 17 時間クリーンルーム内に放置し、その後各イオン濃度を測定した。陽イオンについては酸洗浄による効果を確認するために、酸洗浄したバイアル 5 本のほかに酸洗浄を施していないバイアル 5 本にも超純水を入れ 17 時間放置した後測定した。その結果を表 7 に示す。Cl⁻ と NO₃⁻ のみ表 8 に示した検出限界をやや上回ったが、そのほかの陰イオンは検出限界以下に抑えることができた。したがって陰イオンについては、バイアルからの汚染とオートサンプラー保管時の汚染の影響を考慮しなくても良いことがわかった。一方陽イオンは酸洗浄した場合、酸洗浄を行わないときと比べて NH₄⁺ と Ca²⁺ を除き汚染が 1/5 以下に低減していた。ただし、Ca²⁺ についてはどちらの洗浄法を用いても検出限界以下であり、汚染の低減は十分図られていた。しかし NH₄⁺ は、酸洗浄を行ったとき汚染が 1.6 倍に増加し、汚染に伴う濃度自体も他のイオンと比較して多少大きめであった。したがって、NH₄⁺ の汚染排除には多少問題があるものの他の陽イオンは、約 17 時間内であればクリーンルーム内において上記洗浄方法で洗浄したバイアルを用いてオートサンプラーで連続分析するとき、本方法で試料の取り扱い上の汚染がない分析が可能であることを確認できた。

表7 陰イオンおよび陽イオン測定用サンプルバイアルの洗浄法評価
 Table 7. Evaluation of decontamination of sample vials for anion and cation.

<u>Ultrasonic cleaning</u>		<u>Ultrasonic cleaning</u>	
$(\mu \text{ M/l})$		$(\mu \text{ M/l})$	
Anion			
F ⁻	0.001	NO ₂ ⁻	0.000
CH ₃ COO ⁻	0.000	NO ₃ ⁻	0.022
HCOO ⁻	0.001	SO ₄ ²⁻	0.010
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.003	C ₂ O ₄ ²⁻	0.000
Cl ⁻	0.011	PO ₄ ³⁻	0.000

<u>Ultrasonic cleaning</u>		<u>Ultrasonic and acid cleaning</u>	
$(\mu \text{ M/l})$		$(\mu \text{ M/l})$	
Cation			
Na ⁺	0.123		0.022
NH ₄ ⁺	0.050		0.084
K ⁺	0.020		0.004
Mg ²⁺	0.024		0.001
Ca ²⁺	0.000		0.003

表8 各イオンの分析精度の検定
 Table 8. Calibration parameters for anion and cation determinations.

Detection limit		Error		
(μ M/l)		(μ g/l)		
		1	10	25
Anion				
F ⁻	0.003	±0.14	±0.12	±0.08
CH ₃ COO ⁻	0.002	±0.50	±0.44	±0.24
HCOO ⁻	0.005	±0.48	±0.31	±0.37
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.006	±0.08	±0.24	±0.01
Cl ⁻	0.008	±0.11	±0.06	±0.04
NO ₂ ⁻	0.002	±0.04	±0.10	±0.08
NO ₃ ⁻	0.006	±0.37	±0.15	±0.10
SO ₄ ²⁻	0.020	±0.07	±0.09	±0.08
C ₂ O ₄ ²⁻	0.014	±0.07	±0.07	±0.06
PO ₄ ³⁻	0.069	-	±0.08	±0.07
Cation				
Na ⁺	0.064	±0.45	±0.22	±0.07
NH ₄ ⁺	0.327	±1.54	±0.62	±0.27
K ⁺	0.031	±0.52	±0.17	±0.06
Mg ²⁺	0.002	±0.57	±0.15	±0.03
Ca ²⁺	0.023	±0.97	±0.21	±0.05

3.3. 分析精度と誤差

3.3.1. 分析に用いる試料の取り扱い

極域で採取された雪氷試料は、普通各種化学分析されるまで冷凍保存室 (-20°C) に保管されている。イオンクロマトグラフィーでは固体の試料を分析できないので、事前に融解しておく必要がある。融解後、濃度変化が生じるのは 3.1.2 節で示した標準試料だけでなく、実試料についても言えることである。前述したように、 CH_3COO^- と HCOO^- は半日程度で濃度が大きく変化する。したがって、雪氷試料も融解後長時間保管しておくことは不可能であるため、試料の融解方法は以下の方法で行うことにする。

分析日の前日、ポリプロピレンの容器や袋に採取した雪試料は、冷凍保存室 (-20°C) から冷蔵庫 (5°C) へ移し徐々に融解する。氷床コア試料の場合はドリルやバンドソーによる切断面の汚染を取り除いた後、イオンクロマトグラフィーで陰イオンを分析するときに用いるバイアルと同じ洗浄法で洗浄した密閉できる融解容器に移し冷蔵庫で融解する。分析当日、融解した試料をクリーンルーム内に運び入れ陰イオン用、陽イオン用のバイアルにそれぞれ 2 度ほど試料そのものによる洗浄を行ったのち注入し、すぐに蓋をして密閉し大気中からの汚染の影響を避けた。

3.3.2. 試料注入量と検出限界、測定誤差

イオンクロマトグラフィーでは、試料の注入量を減らせば検出限界が下がり低濃度の試料の分析は困難になる。LEGRAND *et al.* (1993) は、5 ml 程度濃縮を行いイオン種ごとにばらつきはあるものの検出限界が $0.1\text{--}10\text{ }\mu\text{g/l}$ 程度になるよう分析を行った。我々は濃縮を行わずに必要な試料の量を減少させるよう設定し、あわせて測定時間の長期化を防ぎながらできるだけ多くのイオン種を測定することを試みた。

試料注入量: 注入量を決める試験のために用意した標準試料は、3.1.2 節で示した B 液から濃度が 1, 5, 10, 25 $\mu\text{g/l}$ になるよう作成したものである。今回、微量量の試料分析用に用いたオートサンプラー (AS3500) は、試料の最小注入量が陽イオン陰イオンとも 200 μl である。そのため 4 種類の濃度の標準試料は、3.2 節で示したサンプルバイアルの洗浄を施したものに、最初 200 μl ずつ 5 本取り分けた。その後、200 μl より注入量を増加し最も適した条件を検討した。またブランク濃度を求めるために、超純水を入れたバイアルも 5 本用意した。

はじめに、4 種類の標準試料と超純水を最小量である 200 μl 注入したとき一番薄い標準試料 1 $\mu\text{g/l}$ では、陰イオンは F^- , Cl^- , SO_4^{2-} の 3 種類が検出できた。その後注入量を次第に増やし 1 ml 注入したところ、溶出時間の最も遅いイオンであるリン酸イオン (PO_4^{3-}) を除き検出することができた。このときリン酸イオンは、濃度が 5 $\mu\text{g/l}$ の標準試料について検出が可能であった。したがって陰イオンは、注入量を大半の成分が検出できる 1 ml に設定した。

一方陽イオンは、200 μl 注入したときすべてのイオン種を検出できたがブランク (超純水) の測定結果とほぼ同じであった。陰イオンの時と同様にその後注入量を次第に多くし 500 μl

注入したとき、陽イオンは5種類ともブランクの測定結果と標準試料濃度 $1 \mu\text{g/l}$ の分析結果に明確な差をもった値を得ることができた。よって、陽イオンの注入量は $500 \mu\text{l}$ に設定した。

なお実際に雪氷試料を分析するときは、上記に示した陰イオン陽イオン分析に必要な注入量である 1.5 ml の他に、サンプルバイアルを試料そのもので洗浄する必要があることとオートサンプラーで試料を吸い上げるのに使用するノズルの構造から、 $4\text{--}6 \text{ ml}$ 程度の試料が必要である。したがって、イオンクロマトグラフィーで陰イオンと陽イオンを分析するとき、最低 8 ml 程度の試料を確保しなくてはならない。

検出限界と誤差: 上記注入量で求めた陰イオン、陽イオンの検出限界と濃度 $1, 10, 25 \mu\text{g/l}$ の標準試料を各5本ずつ分析したときの測定誤差を表8に示す。測定誤差は、各濃度とも標準偏差の2倍の値を取った。前述したようにリン酸イオンは、濃度 $1 \mu\text{g/l}$ の標準試料では検出できないので測定誤差の値を示していない。検出限界は、陽イオンより陰イオンのほうが全体的に小さな値となった。これは、陽イオンと比較して陰イオンのほうがバイアルからや、オートサンプラー保管中に生じる汚染の影響が小さいためである(表1)。特にアンモニウムイオン (NH_4^+) は、検出限界が $0.1 \mu\text{M/l}$ を上回り大きな値となったので、実試料の測定値が小さな値の場合、その扱いに十分注意する必要がある。

3.3.3. 実試料への適用

表9に、南極内陸と北極グリーンランドの内陸氷床で採取した表面から深さ 2 m までの積

表9 極域雪氷試料の分析結果
Table 9. Distribution of concentrations of chemical constituents.

	Antarctica			Greenland		
	Range	Mean	Median	Range	Mean	Median
	(μ M/l)			(μ M/l)		
Anion						
F ⁻	0.00-0.10	0.02	0.02	0.00-0.10	0.02	0.00
CH ₃ COO ⁻	0.00-4.11	0.36	0.08	0.15-0.84	0.41	0.41
HCOO ⁻	0.00-0.92	0.13	0.07	0.16-0.61	0.32	0.32
CH ₃ SO ₃ ⁻	0.00-0.34	0.12	0.09	0.00-0.07	0.01	0.00
Cl ⁻	1.02-5.32	1.70	1.48	0.15-2.01	0.53	0.41
NO ₂ ⁻	0.00-0.10	0.01	0.00	0.00-0.03	0.00	0.00
NO ₃ ⁻	0.15-6.12	0.70	0.31	0.76-6.88	3.10	2.52
SO ₄ ²⁻	0.41-2.80	1.28	1.10	0.25-1.78	0.71	0.62
C ₂ O ₄ ¹⁻	0.00-0.19	0.01	0.00	0.00-0.21	0.01	0.00
PO ₄ ³⁻	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cation						
Na ⁺	0.07-2.36	1.03	0.96	0.04-1.15	0.15	0.08
NH ₄ ⁺	0.01-0.26	0.05	0.03	0.05-2.32	0.31	0.18
K ⁺	0.00-0.04	0.01	0.01	0.00-0.12	0.01	0.00
Mg ²⁺	0.00-0.30	0.10	0.09	0.00-0.20	0.08	0.07
Ca ²⁺	0.00-0.22	0.06	0.06	0.06-0.53	0.22	0.18

雪試料を各 40 本分析した結果を示した。試料中に含まれる各イオン濃度の最大値は、表 8 に示した検出限界と比べてすべての測定値が検出不可の 0 を示すリン酸イオン (PO_4^{3-}) と南極のアンモニウムイオン (NH_4^+) を除き上回っている。また南極、北極の試料とも中央値が検出不可の 0 を示す NO_2^- 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ と K^+ を除く他の成分では、中央値が検出限界を上回っている。したがって、0.5–1 ml という極少量の注入量で低濃度の分析を可能にしたイオンクロマトグラフを用いて、今回分析の対象としたほとんどの成分において、大半の極域雪氷試料から有効な測定値を得られることがわかった。ただし NH_4^+ については濃度の低い値の検出が可能であったけれども、ブランク濃度が高いことと試料保存中の変化もあり低濃度を示す測定値には大きな測定誤差を含んでいることが考えられる。したがって、バイアルなどの洗浄法、測定までの試料の取り扱い方法、または測定法そのものなどをさらに改良していく必要がある。

4. ま と め

イオンクロマトグラフィーは、超微量濃度の無機イオンおよび低級有機酸を迅速にそして簡便に分析する方法として非常に有効であり、測定する項目に合わせて様々な測定法が提案されてきた。本報告では、極域で採取された可溶成分濃度が数～数 100 $\mu\text{g/l}$ 程度の雪氷試料を分析するため、それに適したイオンクロマトグラフィーの設定条件、および実験に使用する機器の洗浄法、試薬、試料の調整方法や有効期限などを考察した。その結果、従来の分析法と比べ次の二項目について飛躍的に改善することができた。1) 分析に必要な試料の量を 0.5–1.0 ml まで低減させることができ、積雪量が少なく同一時期の試料採取が困難である極域の試料をに対しても、短期的な現象を議論するためのデータを獲得することができるようになった。2) 主成分イオン (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) のほかに、さらに 8 種類の成分 (CH_3COO^- , HCOO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_3SO_3^- , F^- , PO_4^{3-} , NO_2^- , NH_4^+) が同一試料について短時間で測定可能となり、極域雪氷試料がもつ多様な情報の抽出が可能となった。

ここでは、低濃度の試料をごく少量で多成分にわたり分析する方法を述べた。さらに低濃度の分析を目指すとき、または分析の対象とする成分を変更するときは、多量の試料を濃縮して感度を高めたり、カラムや溶離液の種類、濃度の変更などを行い、目的にあわせてイオンクロマトグラフィーを設定する必要があり、状況に応じて検討していきたい。

謝 辞

本報告を作成するにあたり、国立極地研究所助教授神山孝吉先生には多岐にわたりご助言をいただいた。また、小林智子氏には機器の管理や実験の補助など実務的な面で多大な援助をしていただいた。ここにお二方に対しお礼申し上げます。

文 献

- BUCK, C.F., MAYEWSKI, P., SPENCER, M.J., WHITLOW, S., TWICKLER, M.S. and BARRETT, D. (1992): Determination of major ions in snow and ice cores by ion chromatography. *J. Chromatogr.*, **594**, 225-228.
- 藤井理行・神山孝吉・渡辺興亜 (1989): 氷床・氷河のコア解析による年代推定方法. 南極資料, **33**, 156-190.
- HAMMER, C.U., CLAUSEN, H.B. and LANGWAY, C.C., Jr. (1997): 50,000 years of recorded global volcanism. *Clim. Change*, **35**, 1-15.
- LEGRAND, M. (1995): Sulphur-derived species in polar ice: A review. *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*, ed. by R. DELMAS. Berlin, Springer, 91-119 (NATO ASI Series, 130).
- LEGRAND, M. and DE ANGELIS, M. (1995): Origins and variations of light carboxylic acids in polar precipitation. *J. Geophys. Res.*, **100**, 1445-1462.
- LEGRAND, M. and DE ANGELIS, M. (1996): Light carboxylic acids in Greenland ice: A record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone. *J. Geophys. Res.*, **101**, 4129-4145.
- LEGRAND, M. and SAIGNE, C. (1988): Formate, acetate and methanesulformate measurements in Antarctic ice: Some geochemical implications. *Atmos. Environ.*, **22**, 1011-1017.
- LEGRAND, M., DE ANGELIS, M. and DELMAS, R. (1984): Ion chromatographic determination of common ions at ultratrace levels in antarctic snow and ice. *Anal. Chim. Acta*, **156**, 181-192.
- LEGRAND, M., DE ANGELIS, M. and MAUPETIT, F. (1993): Field investigation of major and minor ions along Summit (Central Greenland) ice cores by ion chromatography. *J. Chromatogr.*, **640**, 251-258.
- SUZUKI, K., IGARASHI, M., FUJII, Y., KAMIYAMA, K. and WATANABE, O. (1991): Methanesulfonic acid and major ions in the ice core from Site-J, Greenland. *Bull. Glacier Res.*, **9**, 71-76.

(1998 年 1 月 16 日受付; 1998 年 1 月 30 日改訂稿受理)